

Nº. 14, dez/96, p.1-7

MECANISMOS DE SORÇÃO DA ATRAZINA EM SOLOS: ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E POLAROGRÁFICOS

Traghetta, D.G.¹
Vaz, C.M.P.²
Machado, S.A.S.³
Crestana, S.²
Vieira, E.M.³
Martin-Neto, L.²

O uso de pesticidas (herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros) tem quase sempre sido associado ao acréscimo da produção de alimentos. O Brasil ocupa a quinta posição entre os países que mais empregam pesticidas, não muito distante dos EUA, Rússia, França e Japão. Esse papel de destaque do Brasil no consumo de pesticidas, no entanto, não tem a contrapartida necessária em pesquisa e precauções ambientais existentes nos demais países.

O herbicida Atrazina (AT) [6-cloro-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] (Figura 1) tem sido largamente utilizada no Brasil e no mundo, principalmente em milho. Nos EUA e Europa a Atrazina tem sido encontrada em níveis superiores ao permitido (3,0 $\mu\text{g/L}$ - EUA; 0,5 $\mu\text{g/L}$ - Europa) em águas de lençóis freáticos, sendo que na Alemanha seu uso está proibido desde 1991, devido aos altos níveis encontrados nas águas. A sua meia vida no solo varia de 1,5 mês a 5 anos.

Os possíveis mecanismos moleculares envolvidos no processo de sorção de herbicidas pela matéria orgânica do solo são: pontes de hidrogênio, transferência de carga, ligação de Van-der-Waals, sorção hidrofóbica entre outros. O processo de sorção é dependente das características químicas da molécula do herbicida, das propriedades do solo como um todo e de seus constituintes individualmente, como conteúdo e tipo de matéria orgânica, argilas, óxidos, pH da solução do solo, entre outros. Atualmente é bem aceito a necessidade do conhecimento detalhado do comportamento de herbicidas nas diferentes escalas indo de experimentos em campo até o nível molecular, conforme esquema apresentado na Figura 2.

Dentre os componentes do solo, o principal sítio de sorção para herbicidas apolares é a matéria orgânica. As substâncias húmicas, principais constituintes da

¹ Físico, PhD - USP/IFSC, Caixa Postal: 369, 13560-970 São Carlos-SP.

² Físico, PhD - EMBRAPA/CNPDIA, Caixa Postal: 741, 13560-970 São Carlos-SP.

³ Químico, PhD - USP/IQSC, Caixa Postal: 780, 13560-970 São Carlos-SP.

CT/14, CNPDIA, dez/96, p.2

matéria orgânica, são propostas serem o principal sítio de sorção da Atrazina no solo. Só o ácido húmico é responsável por 70% da capacidade de sorção para a Atrazina (Barriuso et al., 1992).

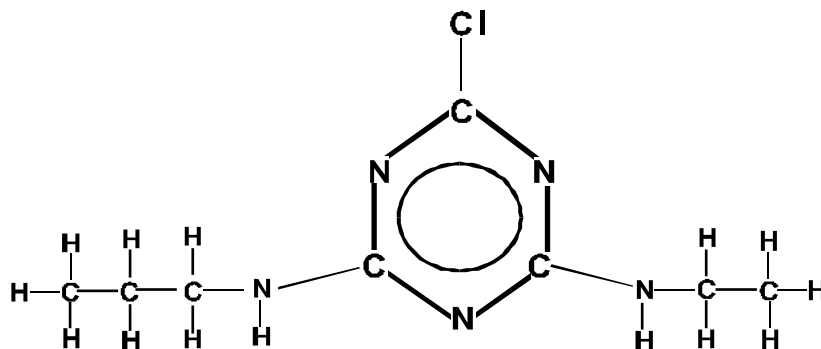


Figura 1 - A estrutura química do herbicida Atrazina.

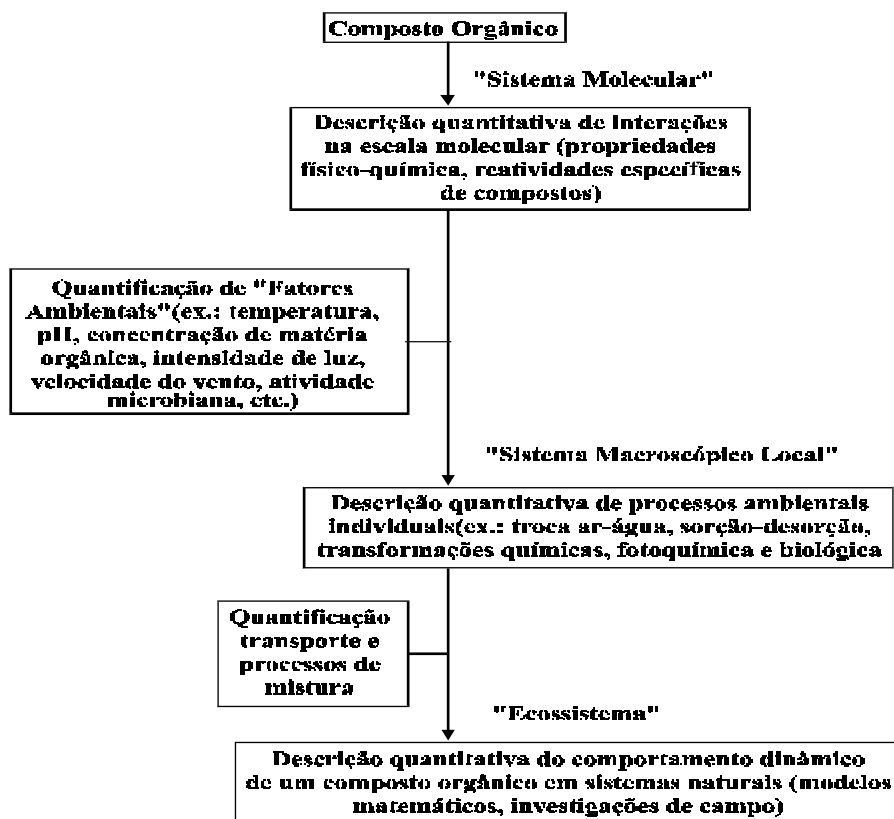


Figura 2 - Esquema geral para avaliação do comportamento de compostos orgânicos antropogênicos (Adaptado de Schwarzenbach et al., 1993).

Neste trabalho o objetivo foi estudar os mecanismos de sorção do herbicida Atrazina em frações húmicas do solo, tais como ácido húmico e fúlvico. As técnicas empregadas para este trabalho compreenderam: Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR); espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de UV-Visível e como técnica

CT/14, CNPDIA, dez/96, p.3

eletroanalítica, a Polarografia de Pulso Diferencial (DPP). Trata-se de uma ampliação de estudo anterior sobre sorção da atrazina com ácidos húmicos com características diferentes de duas regiões do Brasil (Martin-Neto et al., 1994).

Dados espectroscópicos (EPR, FTIR, UV) mostraram que a adsorção do herbicida Atrazina ocorreu com ácido húmico e fúlvico, via mecanismo ponte de hidrogênio. As análises dos espectros de UV-Visível e Polarografia indicaram que a degradação para Hidroxi-Atrazina [6-hidroxi-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] (OHAT) mostrou ser maior para pHs baixos, próximo de seu pKa (1,68), enquanto que para pH's maiores a degradação pode ocorrer, em muito menor proporção, via mecanismo de transferência de próton da substância húmica para a Atrazina. A degradação preferencial para pH's próximos do pKa é devido à protonação das moléculas de Atrazina atingir quase 50%, o que estimularia o ataque nucleofílico ao átomo de carbono do anel, ligado ao cloro. Acima deste pH (>3,00 - menos de 1% das moléculas estão protonadas), a degradação à OHAT é devido à acidez de Bronsted (Martin Neto et al, 1994), onde o AH comporta-se como ácido, cedendo prótons para a molécula de Atrazina.

A figura 3 mostra curvas de sorção em função do pH para a atrazina em ácido húmico e fúlvico, resultante da diferença dos percentuais da AT livre detectada por Polarografia e do percentual de OHAT formada e medida por UV-Visível. Podemos observar um máximo de sorção próximo ao pH = 3,00, enquanto que para pH's normalmente encontrados no solo (~ 5,00-7,00) os valores são reduzidos. Esse resultado corrobora com observações obtidas com amostras de solo onde a atrazina mostra uma baixa capacidade de sorção [Barriuso et al., 1992) reforçando que esta molécula tem grande potencial de translocação no solo.

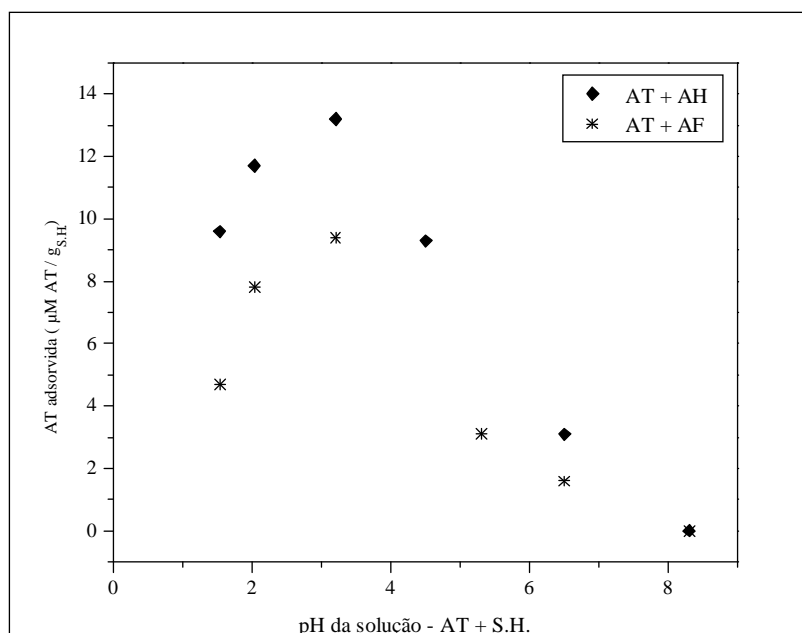


Figura 3 - Dados da quantidade de atrazina adsorvida em $\mu\text{Mol/g}_{\text{S.H.}}$ em função do pH para os ácidos húmicos (AT + AH) e fúlvico (AT + AF) de um solo podzólico vermelho-amarelo. Foram utilizados dados de Polarografia e UV-Visível.

CT/14, CNPDIA, dez/96, p.4

Os resultados dos experimentos de Infravermelho (Martin Neto et al, 1996; Sposito et al., 1996), mostraram que a Atrazina é adsorvida via ponte de hidrogênio, provavelmente entre grupos carboxílicos dos ácidos húmicos e as aminas secundárias e terciárias do anel do herbicida. Esta adsorção ocorre exclusivamente em pHs menores que 4, conforme pode ser visto nas figuras 4 e 5, e deve colaborar para que o máximo de sorção ocorra em pH 3, conforme resultado mostrado na Figura 3.

Em adição as pontes de hidrogênio muito provavelmente a sorção hidrofóbica da atrazina pelas substâncias húmicas contribui para o aumento observado em pH3. Isto se deve ao caráter mais globular que as substâncias húmicas adquirem em baixos pHs, criando sítios hidrofóbicos (Sposito et al., 1996). Com o aumento do pH essa estrutura globular é perdida e a capacidade de sorção pelas substâncias húmicas decresce (Senesi et al, 1996). Uma dificuldade para esta hipótese seria o fato de que o máximo de sorção hidrofóbica poderia ocorrer em pHs ainda menores que 3. No entanto conforme verificado neste trabalho a solubilidade da atrazina também é dependente do pH, sendo que exatamente em pH próximo de 3 sua solubilidade inicia um aumento que é exponencial para regiões de pHs menores. Assim seu caráter hidrofóbico é reduzido e a interação dessa molécula de atrazina mais solúvel (hidrofílica) com as substâncias húmicas também se alteram, diminuindo a sorção hidrofóbica. Esse resultado é relevante e esclarece também dados obtidos na literatura internacional (Wang et al., 1991) sobre sorção de atrazina com substâncias húmicas com características muito diferentes das utilizadas nesse trabalho.

Os dados de EPR, referentes a AT + substâncias húmicas indicaram que não houve adsorção do herbicida, por transferência de carga com nenhuma das substâncias húmicas utilizadas neste estudo, diferentemente de resultados obtidos com outras s-triazinas, como prometone e ametrina (Senesi et al., 1987) e também com a própria atrazina (Senesi et al., 1995; Sposito et al., 1996), mas coerente com Martin Neto et al., 1994. No entanto, os experimentos que utilizaram hidroxí-Atrazina (o principal subproduto da degradação abiótica da Atrazina - OHAT) revelaram que ocorre adsorção via esse mecanismo, tanto para os ácidos húmicos do solo podzólico vermelho-amarelo, como, principalmente, para o ácido húmico de turfa. A tabela I contém dados referentes a OHAT + AH_T.

Tabela I - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de ácido húmico de turfa que reagiram com hidroxí-atrazina (OHAT) e somente ácido húmico de turfa (AH_T) sem adição de herbicida. [OHAT] = 108 ppm (50/50, v/v) em água e etanol e de 600 ppm para o AH_T. Os percentuais indicados mostram o aumento em relação a amostra sem o OHAT.

Amostra	pH	x 10 ¹⁸ spins/g
OHAT + AH _T	2,03	1,07 ± 0,1/ 19 %
AH		0,90 ± 0,1
OHAT + AH _T	4,50	1,12 ± 0,1/ 32 %
AH		0,82 ± 0,1
OHAT + AH _T	6,50	1,28 ± 0,2/ 20 %
AH		1,07 ± 0,2

CT/14, CNPDIA, dez/96, p.5

Podemos citar dois fatores importantes para se levar em consideração quando estuda-se adsorção da Atrazina via mecanismo transferência de carga:

1 - A validade da regra de Senesi-Testini (Senesi; Testini, 1982). Ela é, em geral, válida para qualquer valor de pH. No entanto, há exceções como no trabalho de Senesi et al (1995) e esta aplicabilidade restrita da regra faz com que acreditemos que outros fatores tais como maior basicidade do herbicida ($pK_a > 4,00$) concorram para o aumento do nível de radicais livres quando ácidos húmicos interagem com Atrazina.

2 - A formação de hidroxí-atrazina em pH's ácidos contribui para o aumento do nível de radicais livres, uma vez que este derivado da Atrazina realiza transferência de carga com espécies quinonas, como observado neste trabalho. Aqui mais uma vez, a regra de Senesi-Testini pode falhar quando os ácidos húmicos utilizados tiverem um conteúdo de COOH relativamente alto, o que facilitaria a geração de OHAT.

Conforme verificado nesse trabalho a adsorção da atrazina via transferência de carga com substâncias húmicas não ocorreu, um resultado inicialmente inesperado, uma vez que esse mecanismo já havia sido confirmado para outras s-triazinas e que imaginou-se passível de extrapolação (Senesi, 1982). Assim, reforça-se a necessidade de experimentos com os diferentes herbicidas de uma mesma família que pode ter seu comportamento regulado por propriedades específicas da molécula e que vai implicar em um comportamento diferente no solo (Sposito et al., 1996). Além desse aspecto, que ressalta a importância de propriedades moleculares, a dependência com o pH da sorção da atrazina em substâncias húmicas pode ser entendida considerando que as substâncias húmicas são macromoléculas, com estrutura tridimensional, e que podem ter mudanças conformacionais reguladas por fatores ambientais, que modulam a sorção do herbicida. Assim fica claro a necessidade de estudos detalhados, incluindo a nível molecular, para o comportamento de compostos antropogênicos no solo.

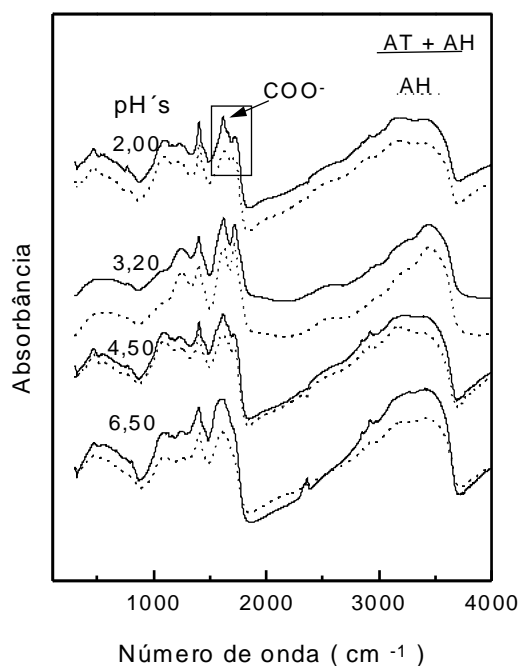


Figura 4 - Espectros de FTIR para Atrazina + AH em função do pH em pastilhas de KBr. [AT] = 30 ppm e [AH] 600 ppm.

CT/14, CNPDIA, dez, p.6

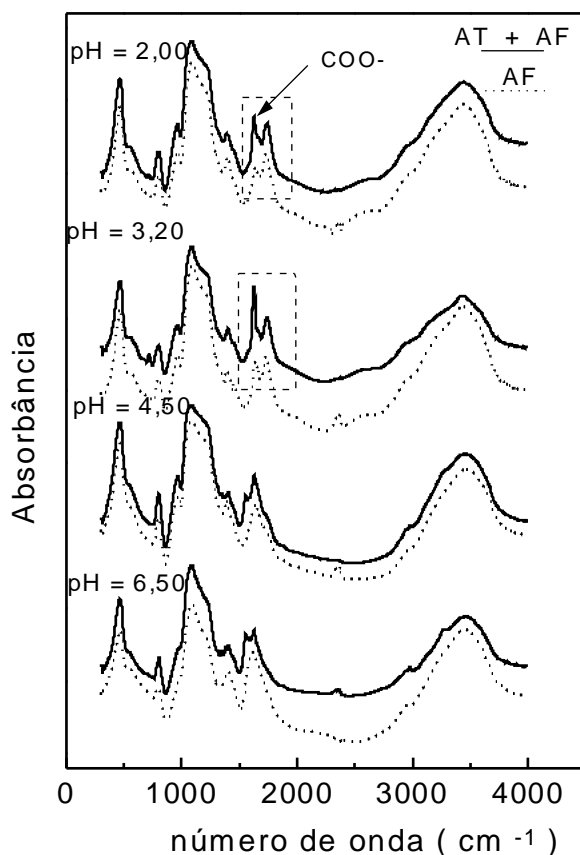


Figura 5 - Espectros de FTIR para Atrazina + AF em função do pH em pastilhas de KBr. [AT] = 30 ppm e [AF] 600 ppm.

Referências Bibliográficas

- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v.53, p.155-167, 1992.
- MARTIN-NETO, L.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M. Mechanism of atrazine sorption by humic acids: a spectroscopic study. **Environmental Science and Technology**, Washington, v.28, n.11, p.1867-1873, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; CRUVINEL, P.E.; MATTOSO, L.H.C.; COLNAGO, L.A.; FLOCCHINI, SPOSITO, G. Espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e pixe: alguns resultados disponíveis. In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L.A., ed. **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. Cap 2, p.51-90.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **Environmental organic chemistry**. New York: J. Wiley, 1993.

CT/14, CNPDIA, dez, p.7

SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.

SENESI, N.; D´ORAZZIO, V.; MIANO, T. M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, p.273-283, 1995.

SENESI, N.; RIZZI, F.R.; DELLINO, P.; ACQUAFREDDA, P. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.60, p.1773-1780, 1996.

SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p.1203-1209, 1996.

VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, London, v.62, p.65-76, 1996.

Fonte Financiadora : Projeto Temático FAPESP (nº 90/3773-7); EMBRAPA; CAPES; CNPq.